

## 상압소결 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합재료의 기계적성질

송진수 · 손용배 · 김중희

한국과학기술원 재료공학과

(1989년 4월 17일 접수)

---

### Mechanical Properties of the Pressureless Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN Ceramic Composites.

Jin-Soo Song, Yong-Bae Son and Chong-Hee Kim

KAIST Department of Materials Science & Engineering

(Received April 17, 1989)

#### 요 약

소결조제로 3 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ +7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 5 wt% MgO를 사용하여 1,800°C에서 1 시간동안 상압소결하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합재료를 제조하였다. TiN 첨가량에 따른 기계적성질의 변화는 3-point 꺾임강도, 파괴인성 및 Vickers 경도를 측정하여 살펴보았다. 내산화성의 변화는 각 조성의 복합체를 1,100°C에서 100 시간동안 대기중에서 유지한 후 관찰하였다. XRD와 EDS를 통해 미세구조 관찰을 행한 결과,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 TiN 사이의 반응에 따른 결정상은 확인 할 수 없었으며, 기계적 물성은 TiN 첨가량이 30 vol%에 이르더라도 뚜렷한 감소없이 유지되었으나, 내산화성은 TiN 첨가량에 따라 급격히 감소하는것이 관찰되었다.

#### ABSTRACT

$\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN electro-conductive ceramic composites with 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +3 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  or 5 wt% MgO as sintering aids were fabricated by pressureless sintering at 1,800°C for 1 h. The 3 pt. flexural strength,  $K_{IC}$  and Vickers hardness were measured in order to investigate the effects of TiN on the mechanical properties. Also oxidation behavior was observed by measuring the weight gain after exposure to air at 1,100°C for 100 h. The reaction products between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and TiN was not detected by XRD and EDS. Mechanical properties of the composites were not influenced by the addition of TiN less than 30 vol%, but oxidation resistance of the composites was rapidly decreased with the amount of added TiN.

#### 1. 서 론

여러 요업재료중 우수한 상온, 고온강도 및 파괴인성치와 또한 뛰어난 내산화성, 내식성, 내마모성, 내열충격성을 나타내는 질화규소계 재료는 고온구조재료, 절삭공구

재료로 널리 인식되고 있다. 그러나 hest engine 등과 같은 복잡한 형태의 대형 정밀부품의 제작에 있어서는, 가공성에 따른 제작공정상의 제한과 신뢰성의 문제등이 수반되므로 가공성을 향상시키고, 상압소결 공정을 확립하는 것이 요구되고 있다. 그동안 많은 연구를 통하여 상

압소결에 의한 제조공정은 어느정도 확립되어 있으나 가공방법에 있어서는 단순한 형태의 다이아몬드질삭, 연마가 주로 쓰이고 있으며 일부 레이저가공이 사용되고 있는 정도이다 이러한 점에서 기존의 방법과는 다른 오염 재료의 가공방법에 대한 관심이 고조됨에 따라 절연성을 나타내는 질화규소기지에 전도성을 나타내는 제 2 상을 첨가하여 방전가공이 가능한 도전성 복합재료를 형성하는 것에 관한 연구가 진행되어 왔다<sup>1-4)</sup>.

H. Takeuchi<sup>1,2)</sup> 등은 질화규소 기지에 TiN 을 첨가하여 가압소결을 통해 전도성 복합재료를 제조하였는데, 복합재료의 기계적 물성이 질화규소 단일 재료에 비해서 별다른 저하 없이 유지된다고 하였으며, 방전가공을 효율적으로 수행할 수 있다고 하였다. 이와 함께 O.N. Grigor'ev<sup>3)</sup>와 다른 연구자들<sup>4-7)</sup>은 가압소결을 통해서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN 복합체를 얻을 경우, 정도, 파괴인성등의 기계적 물성이 향상됨을 보고한 바 있다. 그러나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN 복합재료에 관한 연구중 삼압소결에 의해 복합체를 제조한 보고가 드물고 또한, 치밀한 소결체를 얻기위해 첨가하는 소결조제에 대한 보고와 전기전도 기구 규명 및 기계적 물성의 측정에 관한 총괄적 실험보고가 아직 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN 복합재료에 관한 실험을 함에 있어서 MgO 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 두가지 소결조제를 사용하여 소결조제에 따른 소결성 증진 효과를 알아보고, 또한 TiN 의 체적분률에 따른 소결성의 변화를 살펴보았다. 그리고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN 복합체의 상은 꺾임강도, 파괴인성 및 경도등의 기계적물성 변화 및 내산화성의 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 제조

본 실험에서 사용한 분말은 Herman C. Starck LC 12 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 일본신금속의 TiN 으로서 평균입径은 각각 0.3, 1.3 μm 였다. 질화규소 분말과 질화티탄분말의 양을 각각의 체적분률에 따라 구한 후 소결조제로서 5 wt% MgO 또는 7 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 일정한 비율로 첨가한 후 균일한 혼합을 위하여 Alumina ball로 Ethyl-Alcohol 을 혼합용매로 사용하여 24 시간동안 습식혼합한 후 50℃로 유지된 항온건조로에서 충분히 건조시켰다. 건조 후 200 MPa(30,000 psi)의 압력을 가해 정수압성형(Cold Isostatic Pressing)을 행하였다. 성형된 시편을 건조시킨

후 고순도 N<sub>2</sub>분위기속에서 1,800℃의 온도로 1시간동안 삼압소결하였다. 소결된 시편의 밀도는 ASTM-C 20의 방법에 따라 구하였다. 각 조성의 소결체 강도를 비교하기 위해서 약 33×5×4 mm 인 시편에 대해서 3점 꺾임강도 측정을 행하였다. 이때 cross head의 속도는 0.5 mm/min 이고 span 거리는 26 mm 였다. 파괴인성 측정은 10 kg의 하중을 가하여 Vickers indenter를 사용한 압침법으로 하였다. 이때의 파괴인성치는 Lawn과 Fuller가 제시한 식<sup>8)</sup>인

$$Kc = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan \theta} \cdot \left( \frac{P}{D^{3/2}} \right)$$

에 따라서 구하였다. 여기서 Kc는 재료의 파괴인성, P는 가해진 하중, θ는 indenter 모서리 각의 1/2(=68°), D는 형성된 균열의 길이이다. 경도측정은 균열이 생기지 않는 최대하중인 1 kg을 가하여 압침법을 통하여 행했으며 얻어진 값을 Lee와 Brun<sup>9)</sup>이 제시한 다음식에 따라 구하였다.

$$H = 0.4636 \times \frac{P}{r^2}$$

여기서 P는 가한 하중이고 r은 압침에 의해 형성된 압흔의 반경이다. 산화저항성측정은 1,100℃에서 100 시간동안 대기중에서 산화시킨 후, 시편들의 무게증가(weight gain)를 측정하여 살펴보았다. 각 상의 분산상태는 diamond disc, Alumina 분말로 연마한 후, 40초간 NaOH 용융염속에서 Etching된 시편을 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. 동일시편을 10초간 더 Etching하여 표면을 carbon으로 피복시킨 상태에서 주사전자현미경으로 미세구조관찰 및 EDS 분석을 행하였다. 또한 반응상의 생성여부를 관찰하기 위해서 Cu Kα 선을 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3. 1. 소결거동 및 상분석

Fig.1은 소결조제로 5wt% MgO 또는 7wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 후, 1,800℃에서 1시간동안 질소분위기에서 삼압소결 하였을때 얻어진 복합재료의 상대밀도값을 나타낸것이다. MgO의 경우에 비해서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합조성을 사용한 경우, 더 높은 상대밀도를 나타내었다.

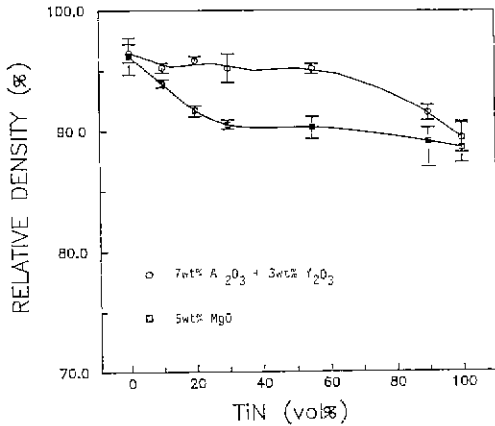
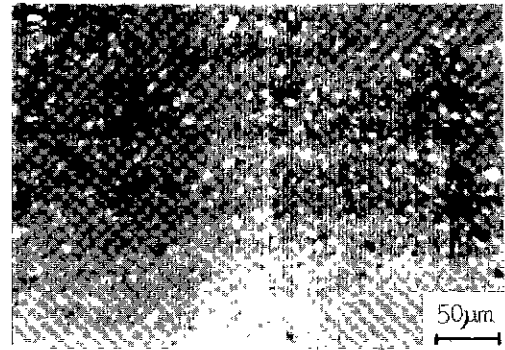
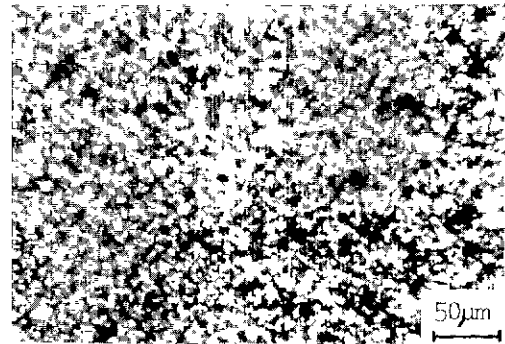


Fig.1. Relative density variations with TiN volume percent of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN ceramic composites sintered at 1,800°C for 1 h

소결조제가 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 3 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 경우  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 TiN 을 55 vol%까지 첨가하여도 95% 이상의 상대밀도를 나타내었다. 따라서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 소결조제로 MgO 보다 더 효과적이고, TiN 첨가량에 따른 소결성의 급격한 저하가 없는 것을 알 수 있다. Fig.2는 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 3 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 소결조제를 사용한 질화규소기지에 TiN 이 10, 55 vol% 첨가된 경우의 광학현미경사진으로,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  기지에 TiN 이 고루 분산되어 있으며, TiN 의 첨가량이 증가함에 따라서 TiN 의 평균 입자크기가 증가되는 것을 관찰할 수 있고, 일부 TiN 의 응집된 부분도 관찰되고 있다. 이러한 응집 부분들은 혼합시 형성된 agglomerate 가 소결후에도 잔류하는 것으로 생각된다. 한편, Y. Kanno<sup>10)</sup>에 의하면  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 TiN 을 소결조제로 하여 1, 750°C에서 상압소결시켰을 때, TiN 이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 주상화 및 입자성장을 촉진시킨다고 하였다. 이러한 보고는 본 실험에서와 같이 TiN 첨가량에 따른 소결밀도의 저하가 완만한 사실을 뒷받침한다. Fig.3은  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30 vol% TiN 조성의 시편에 대하여 Ti에 대한 EDS line scanning을 행한 결과로서 밝게 보이는 TiN 입자부위 이외에서는 Ti 이 검출한계 이하로서 나타났다. 따라서 EDS line scanning 을 통해서 질화규소기지와 TiN 의 반응여부를 알 수 없었다. 한편 O.N.Grigo<sup>11)</sup>등은 가압소결을 행한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN system 에서 질화규소기지와 TiN 과의 부분적인 화학반응에 의하여 Silicide 상이 형성되는 것을 보고하였고, N.Uchida<sup>12)</sup>도 1,650-1,850°C의 온도 범위에서



(a)



(b)

Fig.2. Optical micrographs of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10 vol% TiN (a) and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -55 vol%(b) ceramic composites doped with 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 3 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$

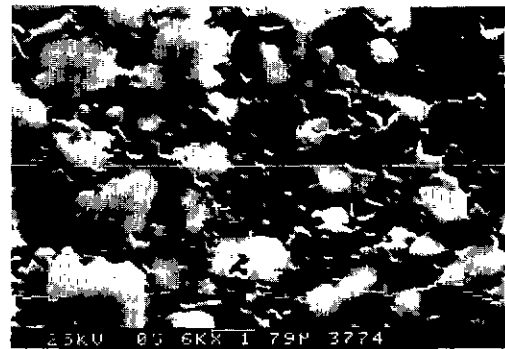


Fig.3. EDS line scanning for titanium in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30 vol% TiN composite doped with 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 3 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$

150 MPa 로 1 시간 동안  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합재료를 열간 정수압소결 한 결과 Silicide 가 형성되어 치밀한 소결체를

언기 어렵다고 보고하였다. 소결체내에 존재하는 반응에 따른 결정상을 판측하기 위하여  $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 의 소결재료를 첨가하여 소결한  $Si_3N_4$ -30 vol% TiN 복합재료에 대해 행한 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. peak 분석결과 존재하는 결정상은  $\beta$ - $Si_3N_4$ 와 TiN 이외에  $\alpha'$ - $Si_3N_4$  ( $\alpha$ - $Si_3N_4$ 구조를 가진  $Si_3N_4$ - $Al_2O_3$ 고용체)와  $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ 였다. M. Mitomo 등<sup>11)</sup>에 의하면  $Si_3N_4$ 에  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ 의 혼합조성의 소결조제를 사용한 경우에 결정상으로  $\beta$ - $Si_3N_4$ 외에  $\alpha'$ - $Si_3N_4$ ,  $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ 가 검출된다고 하였다. 또한  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ 의 양이 증가하거나 소결온도가 높아지면 유리상(glassy phase)의 증가가 일어난다고 하였으며,  $\alpha$ - $Si_3N_4$ 는  $\beta$ - $Si_3N_4$ 와  $Al_2O_3$ 의 반응으로 생성된다고 설명하였다. 그리고  $\alpha'$ - $Si_3N_4$ 와  $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ 는 유리상으로부터 냉각시 결정화 된다고 보고하였다. 이러한 M. Mitomo의 보고와 본 실험에서 얻어진 결과가 잘 부합되는 것을 관찰할 수 있었으며 TiN의 존재하에서도 TiN과의 반응에 따라 형성된 결정상의 peak는 검출되지 않았다. 또한 TiN만의 조성에  $Al_2O_3 + Y_2O_3$  혼합조성의 소결조제를 사용하여 소결한 시편의 X-선 회절분석 결과(Fig. 4(b))에서도 TiN과  $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 의 공융액상과

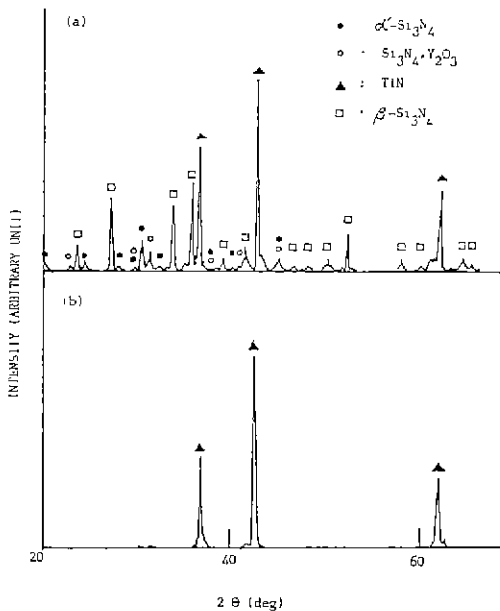


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a)  $Si_3N_4$ -30 vol% TiN composite doped with 10.5 wt%  $Al_2O_3 + 4.5$  wt%  $Y_2O_3$ , and (b) TiN doped with 10.5 wt%  $Al_2O_3 + 4.5$  wt%  $Y_2O_3$

의 반응에 의한 결정상의 peak는 검출되지 않았다. 즉 가압소결시에는 반응상이 생성된다는 보고와는 달리 상압소결시에는 명확한 반응상을 확인할 수 없었다.

3.2. 기계적 성질

7 wt%  $Al_2O_3 + 3$  wt%  $Y_2O_3$ 의 소결조제를 사용한 시편들에 대하여 상온 쪼임강도를 측정한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 나타내었다. TiN의 첨가량이 10, 20, 30 vol%의 경우에, TiN을 첨가 하지 않은  $Si_3N_4$ 기지에 비해 강도값은 거의 감소가 생기지 않았으며 평균값이 53 kg/mm<sup>2</sup> 정도의 쪼임강도값을 나타내었다. 그러나, TiN의 첨가량이 55% 이상인 경우에는 40 kg/mm<sup>2</sup>로 쪼임강도치의 저하가 관찰되었다. 이러한 결과는 쪼임강도값이 TiN의 첨가에 관계없이 일정하게 어느 한계에 이르기 까지는  $Si_3N_4$  자체에 의해서 유지되나 55 vol% 이상 첨가되면 TiN의 강도값에 의존하게 되고, 또한 소결밀도의 감소에 따른 기공의 증가에 의해서 파괴확률이 증가하기 때문으로 생각된다.

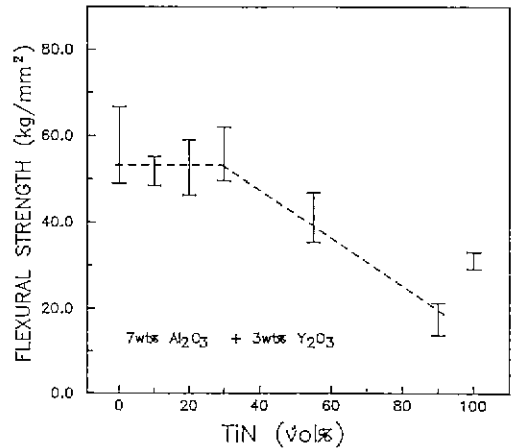


Fig. 5. Flexural strength variations with TiN volume percent of  $Si_3N_4$ -TiN ceramic composites sintered at 1,800°C for 1 h

Fig. 6은 상온에서의 TiN 첨가량에 따른 파괴인성치의 상대적인 변화를 나타낸 것이다. TiN의 첨가량이 10 vol%인 경우에, 약 4.7 MN/m<sup>3/2</sup>에서 5.5 MN/m<sup>3/2</sup>으로 파괴인성 K<sub>1c</sub>의 증가가 관찰되었으며, 30 vol%의 TiN을 첨가한 경우에는 질화규소 자체의 값과 유사한 파괴인성을 나타내었고 TiN의 첨가량이 55 vol%까지 증가되어도

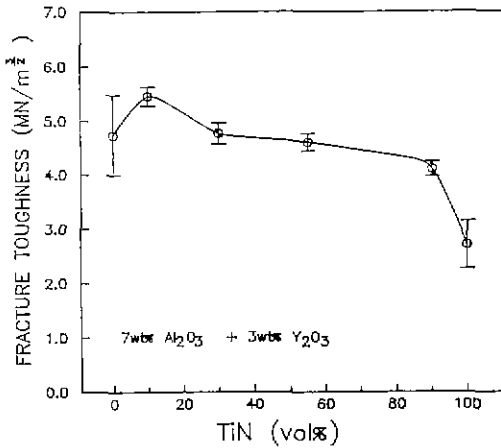


Fig. 6. Fracture toughness variations with TiN volume percent in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN ceramic composites sintered at 1,800°C for 1h

파괴인성의 저하가 일어나지 않았다. 질화규소기지에 TiN이 첨가되어 파괴인성의 증가를 나타내는 원인을 알기 위해 다음과 같은 기구를 고려해 보기로 한다. Lange<sup>12)</sup>는 기지와 제 2 상간의 열팽창계수차이가 클 경우 소결후 냉각과정에서 높은 국부응력이 제 2 상 입자주변에 생기므로 미세균열이 형성되어 파괴인성의 증진효과를 가져온다고 설명하였으므로 에너지 균형에 근거를 두고

$$Dc \geq \frac{2}{\sigma^2 k} H(\mu^0)$$

에 따라 기지내의 인장응력이 증가하면 균열을 형성시키는 임계크기가 감소 되면서 작은 입자에 의해서도 미세균열이 생성될 수 있다고 하였다. 여기서 Dc는 균열을 생성하는 임계입자크기이고  $\sigma$ 는 기지에 미치는 인장응력에 해당된다. 그러나 본 실험에서는 TiN의 평균입경이 3-5  $\mu$ m로서 이 기구가 작용하기에 적절하지 않다. 한편 Fig. 7에서 보인 TiN 입체를 통해 균열굴절(crack deflection)이 일어나고 있는것이 명확히 관찰되고 있으며 이러한 굴절양상은 TiN 입자 주위에서의 균열굴절이 뚜렷하게 일어나지만, 30 vol%의 TiN을 첨가한 경우에는 TiN 입자들의 응집부분에서 균열굴절이 억제되는 것이 보인다. 이러한 균열굴절에 의한 파괴인성증진에 대해서 Davidge와 Green<sup>13)</sup>은 기지와 제 2상간의 열팽창 계수가 다를때 냉각시 제 2 상 주위에 응력이 유발되며 제 2 상의 열팽창계수  $\alpha_p$ 와 기지의 열팽창계수  $\alpha_m$ 의 관계가  $\alpha_p >$

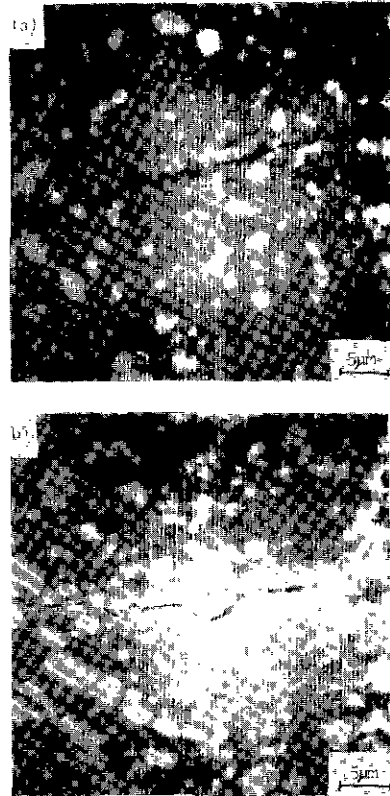


Fig. 7. Scanning electron micrographs of indentation cracks introduced by Vickers indenter. (a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10 vol% TiN (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-30 vol% TiN

$\alpha_m$ 인 경우 기지와 제 2 상의 계면에 국부적인 인장응력이 생겨 crack front가 제 2 상 근처에 왔을때, 인장축에 수직으로 균열이 전파하여 균열이 제 2 상을 돌아가게 됨에 따라 진행하고 있는 균열선단부근의 진행 방향이 교란되어 균열전파의 구동력감소로 파괴인성 증진을 가져 온다고 하였다. 한편 Faber와 Evans<sup>15)</sup>는 제 2 상과 crack front의 상호작용으로 non-planar crack을 형성하며 균열굴절을 일으킨다고 하였으며, 실험적으로 planar crack보다 non-planar crack이 응력집중을 감소시킨다고 하였다. 또한 이러한 균열굴절은 제 2 상의 형태와 양에 영향을 받으며 제 2 상의 크기와는 무관하다고 보고하였으며 제 2 상이 구형 입자일 경우에는 입자간 분포거리도 큰 변수로 작용하여 가장 큰 효과가 있는 경우는 굴절각이 90°에 접근하는 위치에 제 2 상이 분포하는 경우로서 제 2 상이 10-20 vol% 첨가된 경우라고 하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 열팽창계수는  $3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이고 TiN의 열팽창계수는  $9.3 \times$

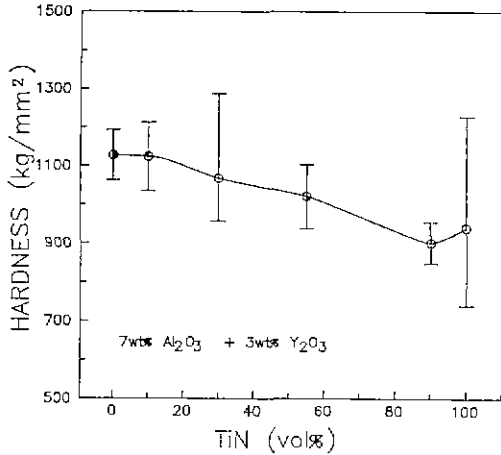


Fig. 8. Hardness H variations with TiN volume percent in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN ceramic composites sintered at 1,800°C for 1 h

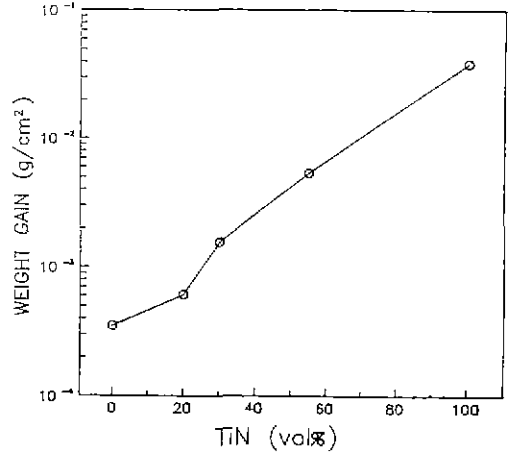


Fig. 9. Weight gain variations with TiN volume percent in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN ceramic composites oxidized at 1,100°C for 100 h.

10<sup>-6</sup>/°C로서  $\alpha_p > \alpha_m$ 인 경우에 해당하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN system의 균열 굴절에 의한 파괴인성 증진효과는 Davidge와 Green의 이론으로 잘 설명될 수 있으며 또한 TiN 첨가량이 10 vol%인 경우에서 가장 효과적이었고, 이것은 Faber와 Evans의 이론에 따라서도 잘 설명된다. 따라서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN system에서의 파괴인성 증진의 주기구는 균열굴절기구인 것으로 사료되며 경도가 높은 TiN에 의한 crack front의 pinning 효과도 복합적으로 작용한 것으로 생각된다. Fig. 8은 상온에서의 TiN 첨가량에 따른 경도의 상대적 크기의 변화를 나타낸 것이다. TiN의 첨가량이 증가함에 따른 경도가 서서히 감소하는데, 이것은 H. Takeuchi<sup>1,2)</sup> 등의 결과와는 상반되는 것으로 원인은 H. Takeuchi 등의 실험에서는 가압소결공정에 의하여 제조한데 비해 본 실험에서는 소결조제로  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  혼합조성의 소결조제를 사용하여 상압소결을 행하였기 때문에 유리상이 잔류하여 이 유리상이 경도저하의 원인으로 작용하며 또한 TiN 첨가량의 증가에 따라 기공률이 계속 증가하기 때문에 생기는 것으로 사료된다. 이상에서 언급한 바와 같이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합재료는 제 2 상의 첨가량이 방전기공이 가능한 30 vol%까지 증가하여도 TiN 첨가에 따른 강도, 파괴인성, 경도값의 뚜렷한 약화현상이 보이지 않으므로, 복잡한 형상의 구조재료 분야에서 방전 가공을 통한 응용이 기대되는 재료라고 사료된다.

### 3.3. 내 산화성의 변화

Fig. 9는 1,100°C에서 100 시간동안 산화시킨 후, TiN 첨가량에 따른 산화에 의한 무게 증가를 나타낸 것으로서, TiN 첨가량이 증가함에 따라 산화에 따른 무게증가가 급격히 일어나는 것을 알 수 있다. TiN의 산화저항성을 측정된 R.F. Voitovich<sup>10)</sup>에 따르면, 산화시편의 표면에 형성되는 산화층 내부에 TiN 보다 더 미세경도와 격자상수가 큰 TiO가 형성되어 더 이상의 산화를 억제하여 1,200°C까지 산화에 대한 저항성이 우수하다고 하였다. 그러나 이러한 보고와는 달리  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 TiN을 복합한 경우에서는, 산화저항성이 TiN의 첨가에 의해 급격히 저하하는 것이 관찰되며, TiO의 형성에 따른 산화억제 효과가 질화규소소재가 가지는 내산화성의 증가에 기여하지 못하는 것을 알 수 있었다.

## 4. 결론

1 소결조제로 5 wt% MgO 또는 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3$  wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합재료에서 소결성은 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3$  wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우에 더 우수하였으며, TiN 첨가량이 55 vol%까지 증가하여도 95%이상의 높은 상대밀도를 유지하였다.

2.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합재료에서 TiN과의 반응상 존재 여부를 알아보기 위해 행한 X-선 회절 분석 및 EDS 분석결

과, TiN 과의 반응에 따른 결정상은 관찰하지 못하였으며,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN 외에  $\alpha$ '- $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$  만이 결정상으로 존재하는 것을 확인하였다.

3. 10 vol%의 TiN 을 첨가한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합체의 파괴인성  $K_{Ic}$ 는 질화규소의 평균값인  $4.7 \text{ MN/m}^{3/2}$ 에서  $5.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ 으로 20% 증가하였다. 이러한 파괴인성의 증가는 기지와 제 2 상간의 열팽창계수 차이에 의한 균열굴절 기구가 지배적으로 작용한 것으로 생각된다.

4. 상온취임강도는 방전가공이 가능한 조성인  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30 vol% TiN 까지  $53 \text{ kg/mm}^2$ 정도로 감소없이 유지되었으며, 경도역시 TiN 첨가량의 증가에 따라 완만한 감소를 나타내었다.

5.  $1,100^\circ\text{C}$ 에서 100 시간동안 산화시킨 후, 산화에 따른 무게증가(weight gain)를 측정할 결과 TiN 첨가량이 증가함에 따라 급격하게 내산화성이 저하하는 것을 알 수 있었다.

## REFERENCE

1. Hisao Takeuchi and E.Kamizo, "Electrical Discharge Machinable  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics", *工業材料*. **32**(11) 96-100 (1984).
2. M.Miyake and H.Takeuchi, "Electrical Discharge Machinable Ceramics-Chiefly  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ", *Ceramics*. **21**(8) 719-725 (1986).
3. M.Nakamura, K.Kanayama, W.Kanematsu and Y.Hirai, "Electro-Discharge Machining of Ceramics (Part 2)-On Electro-Conductive  $\beta$ -Sialon and Titanium Nitride Ceramic Composite ", *Yogyo-Kyokai Shi*. **96**(9), 901-906 (1988).
4. K.Kishi and S.Umeybayashi, "Some Mechanical Properties of Hot-Pressed  $\beta$ -Sialon-TiN Sintered Body Fabricated from  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Aluminum-iso-Propoxide and Titanium-iso-Propoxide", *Yogyo-Kyokai-Shi*. **96**(7), 725-730 (1988).
5. O.N Grigor'ev, S.I.Chugunova, A.M.Shatokhin and V.P.Yaroshenko, "Mechanical Properties of

Silicon Nitride Composite Materials", *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 7(223), 73-77 (1981).

6. O.V.Bakun, A.Veshtedt, O.N.Grigor'ev, R. Kreer, V.A.Trefilov, D.Shneider and V.P. Yaroshenko, "Mechanical Properties of Hot-Pressed Materials in the Sialon-Titanium Nitride System", *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 6(294), 71-75 (1987).
7. N.Uchida and M. Koizumi, "Fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics with Metal Nitride Additives by Isostatic Hot-Pressing", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(2) C 38-C 40 (1985).
8. B R.Lawn and E R.Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture", *J. Mater. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
9. M.Y.Lee and M.P.Borom, *Cer.Sci Eng.Proc.*, pp.863 (1983).
10. Y.Kanno and Y. Kuwahara, "Effect of TiN Addition on the Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(9), 425-427 (1983).
11. M.Mitomo, "Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**(8), 408-412 (1977).
12. F.F.Lange, "Effect of Microstructure on  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC Composite System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 445-450 (1973).
13. F.F.Lange, "The Interaction of a Crack Front with a Second-Phase Dispersion", *Phil. Mag.*, **22**(179), 983-992 (1970).
14. R.W.Davidge, "Mechanical Behavior of Ceramics", pp.86 (1986).
15. K.T.Faber and A.G.Evans, "Crack Deflection Processes-I.Theory". *Acta.Metall.*, **31**, 565-576 (1983).
16. R.F.Voitovich, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No.12 (204) 27, 32 (1979).